

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-223166

(43)Date of publication of application : 02.10.1991

(51)Int.Cl.

C04B 35/56

(21)Application number : 02-015854

(71)Applicant :
NGK INSULATORS LTD
N G K ADORETSUKU KK

(22)Date of filing : 25.01.1990

(72)Inventor :
HANZAWA SHIGERU
ITO TOSHIYUKI

(54) PRODUCTION OF SILICON CARBIDE-BASED REFRACTORY HAVING SILICON NITRIDE BOND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refractory having good heat resistance, oxidation resistance, ambient-temperature strength and high-temperature strength and improved in heat resistance by adding Ti, Y, Ce, Mg, Al or Ca to SiC and Si used as main ingredients, forming mixture thereof and calcining the mixture in N₂ atmosphere.

CONSTITUTION: A raw material containing 60-90wt.% SiC and 5-20wt.% Si as main ingredients and further containing one or more kinds of elements among Ti, Y, Ce, Mg, Al and Ca in the form of element or oxide in the ratio of 0.1-5.0wt.% is used. The above-mentioned raw material is mixed and formed and then calcined in ≥90vol.% N₂ gas atmosphere at 1200-1450° C to provide the objective refractory. SiC content to be the main ingredient in the raw material composition is kept to 60-90wt.% and Si is added to the raw material in order to form Si₃N₄ by reaction of Si with N₂ gas and provide a refractory having high toughness. For the above-mentioned purpose, ≥5wt.% Si content is required and Si content is kept to ≤20wt.% in order to avoid the remaining of Si.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-223166

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月2日

C 04 B 35/56

1 0 1 J

8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の製造方法

⑯ 特 願 平2-15854

⑰ 出 願 平2(1990)1月25日

⑱ 発 明 者 半 澤 茂 岐阜県各務原市新鶴沼台1丁目6番地
⑲ 発 明 者 伊 藤 敏 之 愛知県尾張旭市旭ヶ丘町旭ヶ丘5668番地の81
⑳ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
㉑ 出 願 人 エヌジー・ケイ・アドレック株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
㉒ 代 理 人 弁理士 服部 雅紀

明 細 書

1. 発明の名称

窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) SiC: 60~90wt%, Si: 5~20wt%を主成分とし、これにTi、Y、Ce、Mg、Al、Caから選ばれた1種以上の元素を単味または酸化物の形態で0.1~5.0wt%添加した原料を用い、この原料を混合して成形した後、N₂ガス90vol%以上のガス雰囲気中で1200~1450℃の温度で焼成することを特徴とする窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の製

造方法に関するもので、匣鉢、握板、セッター等の例えば窯道具類の製造方法に適用される。

(従来の技術)

工業用窯炉に用いられる窯道具類は、耐火物からなり、急熱急冷などの過激な温度変化を与えると熱衝撃により中心部と表層部に温度差が生じ、熱膨張の差で歪んで破壊することがある。このスポーリングと呼ばれる破壊現象が起これば、焼成品、窯炉等が大きな損傷を受けるので、このような焼成品や窯炉等の損傷が起これないように窯道具類に使用する耐火物材質の選択は適切に行なう必要がある。

一般に、窯道具類に使用する従来の窒化珪素結合炭化珪素質耐火物は、その組成が、例えば窒化珪素10~25%、二酸化珪素10~15%、炭化珪素65~85%からなる。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、このような従来の窒化珪素結合炭化珪素質耐火物によれば、耐酸化性が劣り、室温強度および高温強度ともに相対的に低いため、迅速焼

成化に伴い、耐火物からなる麻道具類に初期割れ、亀裂が生じやすくなるので、焼成品の損傷や窯炉の倒壊事故等が発生しやすいという問題がある。

本発明者はこのような問題点に着目し従来の窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の組成を調査したところ、前記窒化珪素結合炭化珪素質耐火物原料を成形しN₂ガス中で焼成した耐火物中には残留Siが多量に存在していることを確認し、これが一因となって耐火物の耐熱衝撃性、耐熱性、室温強度および高温強度等の諸特性が低下するという知見を得た。

本発明が解決しようとする課題は、窒化珪素結合炭化珪素質耐火物中に残存する残留Siをなくし、耐熱性、耐酸化性、室温強度および高温強度の良好で、しかも弾性係数Eを低く抑え耐熱衝撃性を向上させた窒化珪素結合炭化珪素質耐火物が得られる製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

前記課題を解決するための本発明の窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の製造方法は、SiC:60

この添加材を0.1wt%未満にすると添加の効果が少なく、5.0wt%を超えると高温強度が低下し曲げが小さくなりやすいためである。さらに望ましくはこの添加材は0.2~0.3wt%の範囲にすると添加効果が大である。

前記SiC、SiおよびTi、Y、Ce、Mg、Al、Caから選ばれた1種以上の元素の単味または酸化物等の原料に必要な応じて粘土を1~1.0wt%添加する。粘土を加えることにより成形性が良好になる。

これらの原料を混合して成形した後、N₂ガス90vol%以上の高温ガス雰囲気中で焼成する。N₂ガス雰囲気としたのは、Siの高温でのSi₃N₄化を促進するためである。そのためにN₂ガスは90vol%以上とし効率よくSi₃N₄化を図る。焼成時の温度は1200~1450℃の範囲に設定する。これはSi₃N₄化を図るためには1200℃以上の高温であることが必要であり、1450℃を超えるとSiが蒸気化して耐火物中から消失してしまうからである。

~90wt%、Si:5~20wt%を主成分とし、これにTi、Y、Ce、Mg、Al、Caから選ばれた1種以上の元素単味または酸化物の形態で0.1~5.0wt%添加した原料を用い、この原料を混合して成形した後、N₂ガス90vol%以上のガス雰囲気中で1200~1450℃の温度で焼成することを特徴とする。

本発明による窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の主成分は炭化珪素質であるから、原料組成のうち主成分のSiCは60~90wt%にする。

Siを原料に含むのは、Siの添加によりN₂ガスとの反応によりSi₃N₄化を図って高靱な耐火物にするためであり、そのためにSiが5wt%以上必要であり、20wt%を超えるとSiが残留しやすくなるのでこれを避けるためである。

Ti、Y、Ce、Mg、Al、Caから選ばれた1種以上の元素を単味または酸化物の形態で原料に添加するのは、これらの添加材により耐火物の弾性係数Eを低下させ、特に耐熱衝撃性、高温曲げ強度等を向上させることができるからである。

この窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の製造方法により耐火物中に強力な窒化珪素結合が造られるため、耐熱衝撃性、耐酸化性、耐熱性、高温曲げ強度および高温曲げ強度の優れた窒化珪素結合炭化珪素質耐火物を得ることができる。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の窒化珪素結合炭化珪素質耐火物の製造方法によれば、焼成後の耐火物中に残留Siをなくし、β化率を大きくし、強力な窒化珪素結合が得られるため、耐酸化性、耐熱性、室温曲げ強度および高温曲げ強度の高められた高靱な窒化珪素結合炭化珪素質耐火物が製造できる。したがって、本発明により造られる窒化珪素結合炭化珪素質耐火物を用いると、窯炉内の焼成品の損傷や窯炉内の倒壊事故等の発生率を大幅に低減することができるという効果がある。

(実施例)

以下、本発明の実施例について述べる。

本発明の原料組成に該当する実施例と、この原料組成からはずれる原料組成をもつ比較例を用意

し、これらの混練物を成形し、N₂ガス90vol%以上の雰囲気中で1200～1450℃の温度で焼成した。この場合の本発明の実施例と比較例のそれぞれの焼成前の原料組成は第1表に示すとおりである。

(以下、余白)。

第 1 表

内 容	焼 成 前 の 組 成 (wt%)				焼 成 後 の 組 成 (wt%)			曲 げ 強 さ (kg/cm ²)		熱衝撃性 の評価
	SiC	Si	添 加 材		SiC	Si, N ₂	残留Si	室 温	1400℃	
			種 類	含有量						
実施例 1	82	18	Ti	0.30	71	29	0	570	587	○
実施例 2	87	13	Y	0.25	79	21	0	543	511	○
実施例 3	78	22	Ce	0.18	65	35	0	608	674	○
実施例 4	80	20	Mg	0.20	68	32	0	580	597	○
実施例 5	89	11	Al	0.15	82	18	0	624	716	○
実施例 6	92	8	Ca	0.23	87	13	0	543	550	○
実施例 7	88	12	TiO ₂	0.25	81	19	0	535	507	○
実施例 8	81	19	Y ₂ O ₃	0.42	70	30	0	548	538	○
実施例 9	93	7	CeO ₂	0.20	89	11	0	572	701	○
実施例 10	90	10	MgO	0.38	84	16	0	597	614	○
実施例 11	86	14	Al ₂ O ₃	0.32	77	23	0	650	750	○
実施例 12	87	13	CaO	0.13	79	21	0	562	530	○
比較例 1	97	3	-	0	96	4	0	487	463	×
比較例 2	88	12	-	0	84	16	2	518	501	△
比較例 3	75	25	-	0	67	33	5	552	575	×
比較例 4	93	7	Ti	1.3	88	11	0	374	318	×
比較例 5	87	13	Mg	0.02	81	19	2	530	487	△
比較例 6	84	16	Ca	2.0	74	26	0	475	480	×
比較例 7	98	2	MgO	0.35	97	3	0	530	520	△
比較例 8	70	30	MgO	1.0	53	47	0	384	305	×

得られた実施例1～12および比較例1～7の焼成後の組成を調査した結果は第1表に示すとおりであった。

次に、実施例1～12および比較例1～7の焼成体（炭化珪素質耐火物）について、①Si、Nのβ化率、②曲げ強さ（室温および高温）、③熱衝撃性についてそれぞれ試験を行なった。

試験条件

①Si、Nのβ化率

Si、Nのβ化率はX線回折のピーク高さ比より算出した。β化率は次式から算出した。

$$[\beta化率] = C + D / A + B + C + D \times 100 (\%) \dots (1)$$

前記(1)式中、Aはα-Si、Nの存在を検出する角度35.2度のピーク高さを示し、Bは同じく角度34.5度のピーク高さを示す。またCはβ-Si、Nの存在を検出する角度33.5度のピーク高さを示し、Dは同じく角度35.7度のピーク高さを示す。

②曲げ強さ

第1表に示されるように、比較例1～7は、原料中のSiCの過多、またはTi、Y、Ce、Mg、Al、Caから選ばれた1種以上の元素の単味または酸化物の添加材無含有等のため、室温曲げ強さおよび1400℃の高温曲げ強さともに実施例1～7に比べ相対的に低い。また熱衝撃性は不良であった。

これに対し、本発明の実施例1～12では、窒化珪素結合炭化珪素質耐火物原料に適量なTi、Y、Ce、Mg、Al、Caから選ばれた1種以上の元素を単味または酸化物の形態で添加したので、焼成後の耐火物中に残留Siが存在せずに窒化珪素結合が促進された等のため、室温強度および高温強度ならびに弾性係数Eを低く抑えることができ熱衝撃性が良好なものになったものと考えられる。

室温曲げ強さおよび高温曲げ強さを日本工業規格(JIS)R2675に準ずる三点曲げ試験法により測定した。試験片の大きさは140×30×10mmとした。高温曲げ強さは、電気炉を1400℃に加熱し、前記三点曲げ試験法で測定した。

③熱衝撃性

熱衝撃性の評価は140×140×30mmの大きさの試験片を用いた。800℃に加熱した電気炉に試験片を入れ、炉からの出入れを繰り返し、何回の繰り返し出入れにより試験片にクラックが入ったかどうかで評価した。第1表中の評価基準は、

○印：6回以上繰り返し出し入れしてもクラック発生なし、

○印：3～5回でクラックが入る、

△印：2回でクラックが入る、

×印：1回でクラックが入る、とした。

試験結果

結果は第1表に示すとおりである。

出願人：日本碍子株式会社（ほか1名）

代理人：弁理士 服部雅紀